

特開平9-328634

(43)公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl.	識別記号	F I
C09D 5/00	PNW	C09D 5/00
C08G 59/40	NKE	C08G 59/40
	NLE	NLE
C09D163/00	PKS	C09D163/00
		PKS

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全17頁)

(21)出願番号 特願平8-146881

(22)出願日 平成8年(1996)6月10日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 菊池 明

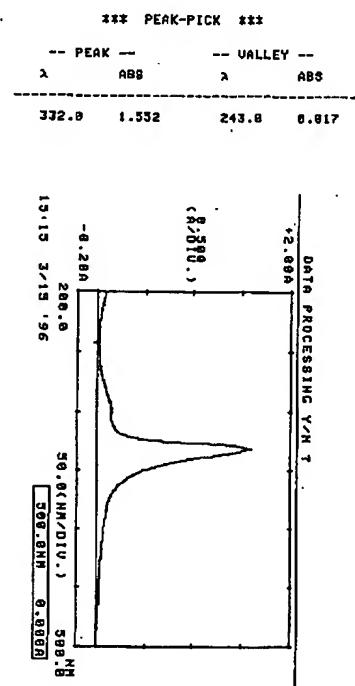
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】紫外線硬化型樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 頽料を含む組成物において、良好な紫外線硬化性を有し、かつ低粘度で塗布後の塗膜の表面性に優れ、金属・プラスチック等への密着性が良好である紫外線硬化型樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 常温で液体のエポキシ化合物(A)、ビニルエーテル化合物(B)、200~500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350~450nmの範囲の吸光面積が10%以上であるカチオン光開始剤(C1)、及び顔料(E)を含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 常温で液体のエポキシ化合物(A)、ビニルエーテル化合物(B)、200～500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350～450nmの範囲の吸光面積が10%以上であるカチオン光開始剤(C1)、及び顔料(E)を含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】 常温で液体のエポキシ化合物(A)、ビニルエーテル化合物(B)、200～500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350～450nmの範囲の吸光面積が10%未満のカチオン開始剤(C2)と水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)の混合物(D1)及び顔料(E)を含有する紫外線硬化型樹脂組成物であって、該混合物(D1)が200～500nmの範囲の吸光度曲線の全面積に対して350～450nmの範囲の吸光面積が10%以上あることを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項3】 水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)を含有することを特徴とする請求項1記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項4】 常温で液体のエポキシ化合物(A)が、常温で液体の脂環式エポキシ化合物(a)を50重量%以上含有することを特徴とする請求項1ないし3いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項5】 常温で液体のエポキシ化合物(A)が、常温で液体の脂環式エポキシ化合物(a)とその他のエポキシ化合物との混合物であることを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項6】 その他のエポキシ化合物が、常温で液体の脂環式エポキシ化合物(a)以外の常温で液体のエポキシ化合物であることを特徴とする請求項5記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項7】 その他のエポキシ化合物が、常温で固体のグリシジルエーテル型エポキシ化合物及び/又は常温で固体のノボラック型エポキシ化合物であることを特徴とする請求項5記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項8】 ビニルエーテル化合物(B)の粘度が25℃において100cps以下であることを特徴とする請求項1ないし7いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項9】 金属又はプラスチックフィルム被覆金属を被覆することを特徴とする請求項1ないし8いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項10】 金属が、鉄又はアルミニウムであることを特徴とする請求項9記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項11】 金属又はプラスチックフィルム被覆金属が、板状又は缶状であることを特徴とする請求項9または10いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項12】 プラスチックフィルムが、ポリエステ 50

ルフィルムであることを特徴とする請求項9ないし11いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線照射により速やかに硬化塗膜を形成することができ、かつその形成された塗膜は、基材への密着性、加工性、表面硬度等に優れた硬化塗膜を与える塗料・インキなどの被覆剤として用いられる紫外線硬化型樹脂組成物である。ここにおいて基材としては錫メッキ鋼板、亜鉛メッキ鋼板、電界クロムメッキ鋼板等の表面処理鋼板、アルミ板、ステンレススチールなどの金属板、さらには塩化ビニール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等有機フィルム被覆鋼板、プラスチック板等広範に選択する事が出来る。したがって、その利用分野としては冷蔵庫等家庭電気製品用のプレコート鋼板建築材、缶等各種容器用の鋼板、また永久レジストなど電気回路板用の塗料・インキとして使用が可能である。

【0002】

【従来の技術】従来から塗料・インキに有用な紫外線硬化型組成物は多種提案されている。しかし、本発明者らの欲する顔料を含む塗料・インキについては、含有する顔料が紫外線を遮断もしくは反射する性質を持つので、高速塗装・印刷を鑑みた場合ははなはだ不十分な硬化性能に止まると言わざるを得ない状況にある。しかも、従来の紫外線硬化型樹脂組成物の場合は、表面硬度等優位な点がある反面、その加工性、基材への密着性が劣るものであり、プレコート鋼板など塗装後に加工を受ける用途には適用し難いという問題点もあった。

【0003】すなわち、顔料を含む塗料・インキに紫外線を照射し、塗膜の硬化を行う場合塗膜表面に照射された紫外線は出来るだけ反射、吸収等の影響を受けずに塗膜最深部に到達することが望ましい。これが顔料により阻害された場合は塗膜表面の硬化は十分でも、塗膜最深部である塗膜と基材の界面で硬化が不十分となり、密着性の低下等の問題を引き起こす。したがって、顔料を含む塗料・インキにおいては、塗膜を最深部まで十分に硬化せしめるためには、紫外線の透過を良くするか、もしくは透過する紫外線に敏感な開始剤を使用する等の工夫が必要であった。

【0004】例えば特開平7-268222号公報にあるがごとく、含有する顔料の粒子径を制御することにより紫外線の塗膜への透過を良くし、塗膜の硬化を向上する方法が考えられる。しかし、この方法は元来不安定である顔料の分散2次粒子を制御するものであり、その分散工程の制御が煩雑である。その上顔料の分散2次粒子は分散後の時間を経るにしたがい変化するものであり、実用上この方法を安定に使用することは不可能である。

【0005】また、紫外線発生ランプ側の工夫として紫外線の透過を良くする方法としては紫外線発生ランプに

封入する金属成分を変更することにより波長範囲が350～450nmの長波長紫外線を発生、これにより紫外線の塗膜への透過を良くするランプの工夫がなされている。しかし、この場合においては上記の長波長紫外線に感応する開始剤、及びその開始剤に好適な紫外線硬化型樹脂組成物の開発が求められている。

【0006】さらには硬化が十分であっても形成された塗膜に良好な加工性、密着性を付与する点が重要であり、従来の紫外線硬化型の塗料・インキにおいてはこの点で実用上問題があると言わざるを得ない。この問題を解決するためラジカル系の組成物において例えば特公平1-24168号公報にあるがごとく、特定のオリゴマーに対してさらにエポキシ樹脂を含有することが提案されてはいるが、そもそもラジカル系の組成物は加工性、密着性に支障が多く、この改良では限界のあるところである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、表面処理鋼板、アルミ板、プラスチックフィルム被覆鋼板、プラスチック板等広範な基材にたいして適用が可能で、顔料を含有しながらも硬化性（表面硬化性、内部硬化性）に優れ、密着性、加工性、表面硬度等に優れた塗膜を与える紫外線硬化型樹脂組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】第1の発明は、常温で液体のエポキシ化合物（A）、ビニルエーテル化合物（B）、200～500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350～450nmの範囲の吸光面積が10%以上であるカチオン光開始剤（C1）、及び顔料（E）を含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0009】第2の発明は、常温で液体のエポキシ化合物（A）、ビニルエーテル化合物（B）、200～500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350～450nmの範囲の吸光面積が10%未満のカチオン開始剤（C2）と水素引き抜き作用を有する光増感剤（C3）の混合物（D1）及び顔料（E）を含有する紫外線硬化型樹脂組成物であって、該混合物（D1）が200～500nmの範囲の吸光度曲線の全面積に対して350～450nmの範囲の吸光面積が10%以上であることを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0010】第3の発明は、水素引き抜き作用を有する光増感剤（C3）を含有することを特徴とする第1の発明記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0011】第4の発明は、常温で液体のエポキシ化合物（A）が、常温で液体の脂環式エポキシ化合物（a）を50重量%以上含有することを特徴とする第1の発明ないし第3の発明いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0012】第5の発明は、常温で液体のエポキシ化合物（A）が、常温で液体の脂環式エポキシ化合物（a）とその他のエポキシ化合物との混合物であることを特徴とする第1の発明ないし第4の発明いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0013】第6の発明は、その他のエポキシ化合物が、常温で液体の脂環式エポキシ化合物（a）以外の常温で液体のエポキシ化合物であることを特徴とする第5の発明記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0014】第7の発明は、その他のエポキシ化合物が、常温で固体のグリシジルエーテル型エポキシ化合物及び／又は常温で固体のノボラック型エポキシ化合物であることを特徴とする第5の発明記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0015】第8の発明は、ビニルエーテル化合物（B）の粘度が25℃において100cps以下であることを特徴とする第1の発明ないし第7の発明いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0016】第9の発明は、金属又はプラスチックフィルム被覆金属を被覆することを特徴とする第1の発明ないし第8の発明いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0017】第10の発明は、金属が、鉄又はアルミニウムであることを特徴とする第9の発明記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

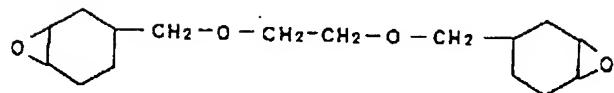
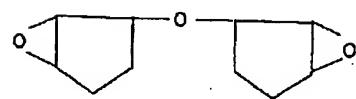
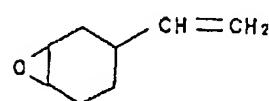
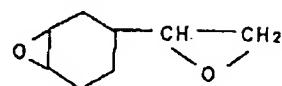
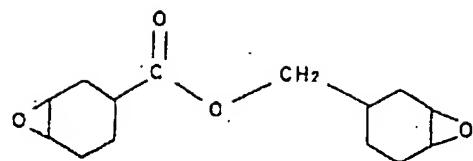
【0018】第11の発明は、金属又はプラスチックフィルム被覆金属が、板状又は缶状であることを特徴とする第9の発明または第10の発明いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0019】第12の発明は、プラスチックフィルムが、ポリエチレンフィルムであることを特徴とする第9の発明または第11の発明いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【発明の実施の形態】本発明における常温で液体のエポキシ化合物（A）は、少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物で、常温で液体であれば使用が可能であり、本公知の常温で液体の脂環式エポキシ化合物（a）（以下脂環式エポキシ化合物（a）と略す）、常温で液体又は固体の脂肪族エポキシ化合物、常温で液体又は固体の芳香族エポキシ化合物等を、必要に応じて、単独あるいは混合して使用することができるが、紫外線による硬化性の速さから、脂環式エポキシ化合物（a）を50重量%以上含有することが好ましく、より好ましくは70重量%以上である。

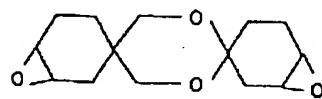
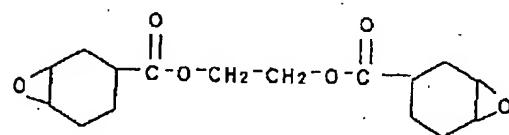
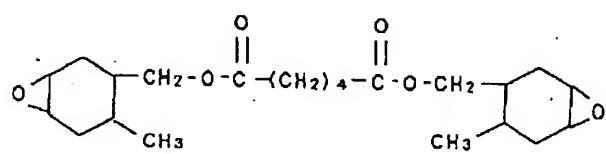
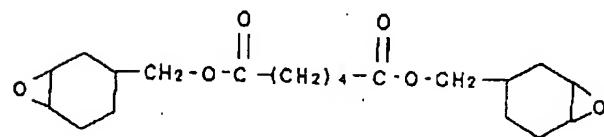
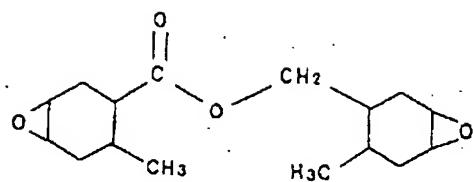
【0020】脂環式エポキシ化合物（a）としては、シクロヘキセンオキサイド、あるいはシクロペンタノオキサイドをその分子構造中に含有するものが好適に用いられる。脂環式エポキシ化合物（a）としては、下記に示されるようなものが例示でき、

【化1】



【0022】

30 【化2】

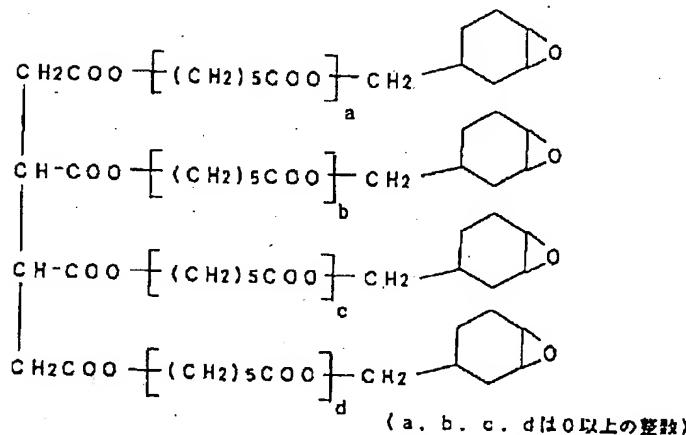
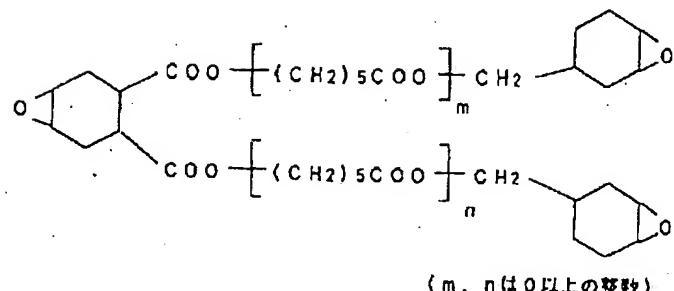
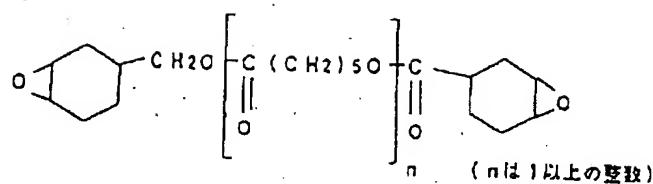


【0023】

【化3】

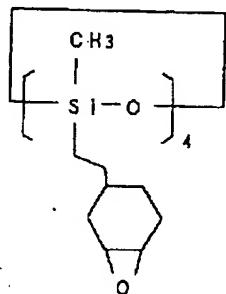
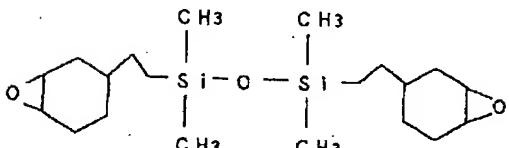
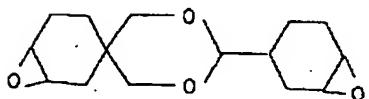
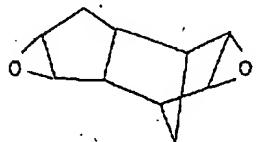
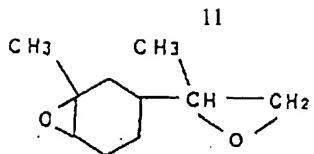
9

10



【0024】

【化4】



【0025】具体的にはUVR-6110、UVR-6199(以上UCC社製)、セロキサイド2083、セロキサイド2085、エポリードGT-302、エポリードGT-303、エポリードGT-401、エポリードGT-402、ETHB、CHXO(以上ダイセル化学社製)等を使用することができる。

【0026】本発明においては、上記した脂環式エポキシ化合物(a)以外のその他のエポキシ化合物を、脂環式エポキシ化合物(a)と併用することができる。脂環式エポキシ化合物(a)以外のその他のエポキシ化合物としては、常温で液体のエポキシ化合物も常温で固体のエポキシ化合物も使用できる。

【0027】脂環式エポキシ化合物(a)と併用し得る常温で液体のエポキシ化合物のうち、常温で液体のグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、脂肪族エポキシ化合物やビスフェノール型エポキシ化合物等が挙げられる。脂肪族エポキシ化合物としては、ポリエチレングリコールジグリジルエーテル(デナコールEX-8

40

00シリーズ)、ポリプロピレングリコールジグリジルエーテル(デナコールEX-900シリーズ)、ネオペンチルグリコールジグリジルエーテル(デナコールEX-211)、トリメチロールプロパントリグリジルエーテル(デナコールEX-321)(以上ナガセ化成工業社製)等が、またビスフェノール型エポキシ化合物としては、エピコート827、エピコート828、エピコート834(以上油化シェルエポキシ社製)等を挙げることができる。またUVR-6200、UVR-6216(UCC社製)などのエポキシ化炭化水素類を使用することも出来る。

【0028】脂環式エポキシ化合物(a)と併用される、脂環式エポキシ化合物(a)以外のその他のエポキシ化合物のうち常温で固体のエポキシ化合物としては、常温固体のグリジルエーテル型エポキシ化合物や常温固体のノボラック型エポキシ化合物が挙げられる。常温固体のグリジルエーテル型エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型のエピコート1001、エピコート1004、エピコート1007、エピコート1009(油化シェルエポキシ社製)ことが可能である。またビスフェノールFを原料とするエピコートE-4004P、エピコートE-4007P、エピコートE-4009P(油化シェルエポキシ社製)を使用してもよい。また常温固体のノボラック型エポキシ化合物としては、EPDN-201、EPDN-202(日本化薬社製)、エピコート152、エピコート154(油化シェルエポキシ社製)等を使用することができる。

【0029】なお、常温固体のグリジルエーテル型エポキシ化合物や常温固体のノボラック型エポキシ化合物を脂環式エポキシ化合物(a)と併用する場合には、紫外線硬化型樹脂組成物を塗料・インキ等として使用する際の塗工・印刷適性を確保するために粘度を制御することを考慮することも重要である。そのため、常温固体のグリジルエーテル型エポキシ化合物や常温固体のノボラック型エポキシ化合物と脂環式エポキシ化合物(a)の他に、さらに常温で液体のその他のエポキシ化合物や後述する反応性希釈剤や溶剤類を用いても良い。

【0030】次に本発明において使用されるビニルエーテル化合物(B)について述べる。ビニルエーテル化合物(B)は、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を塗料・インキ等として使用する際の塗工・印刷適性を確保するために粘度を調整する目的で使用されるものであり、25℃において100cps以下の粘度を有することが好ましく、さらに50cps以下の粘度を有することが好ましい。

【0031】例えば、塗膜の隠蔽性を確保するためには、一般的に樹脂100重量部に対して顔料を60~140重量部使用するのが通常である。溶剤型、または水性型塗料においては樹脂と顔料以外に溶剤、水を使用するため塗料全量に対する顔料の含有量は30重量%程度

となるが、紫外線硬化型樹脂組成物（塗料・インキ）の場合、溶剤や水を使用しないで樹脂100重量部に対して、顔料100重量部配合した場合、紫外線硬化型樹脂組成物（塗料・インキ）全量中に顔料は50重量%近く含有されることになる。このため顔料粒子により起因する構造粘性、チクソトロピック性の影響が大きくなり、塗装時・印刷時の適性を損ないやすく、フロー不良等の塗装欠陥を引き起こしやすい。

【0032】また、常温で液体のエポキシ化合物（A）とビニルエーテル化合物（B）を使用することにより、基材への密着性が向上する。この現象に関する原因は現状で不明であるが本発明者の考察するには、エポキシ基（脂環式エポキシ基、グリシジルエーテル型エポキシ基）とビニルエーテル基との紫外線照射時、およびその後の暗反応における硬化反応の反応性の差異により、塗膜内に発生する内部応力が緩和されるためと考えられる。

【0033】本発明において使用するビニルエーテル化合物（B）としては、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、プロペニルエーテルプロピレンカーボネート、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブロビルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコルジビニルエーテル、2,2-ビス(4-ビニロキシエトキシフェニル)プロパン、1,4-ビス(2-ビニロキシエトキシ)ベンゼン等が挙げられ、具体的にはラピキュア-DVE-3、ラピキュア-CHVE、ラピキュア-HBVE、ラピキュア-PECP、ラピキュア-DDVE(以上ISP社製)、ベクトマー4010(アライドシグナル社製)、M-VE、E-VE、P-VE、iB-VE、EG-MVE、DGE-DVE、BD-DVE、HD-DVE、CHDM-DVE、CH-VE(以上BASF社製)、CEVE、HEVE、DEG-DVE、TEG-DVE、PBA-DEVE、HQ-DVE(日曹丸善ケミカル社製)などを適宜使用する事が出来る。

【0034】本発明において、常温で液体のエポキシ化合物（A）とビニルエーテル化合物（B）の割合はエポキシ化合物（A）100重量部に対して、ビニルエーテル化合物（B）は5重量部以上、100重量部以下が好ましい。ビニルエーテル化合物（B）の量が5重量部未満の場合、先に述べたビニルエーテル化合物（B）の希釈効果が十分に発揮されず、また基材への密着性も低下

する場合がある。また100重量部を越えた場合常温で液体のエポキシ化合物（A）の有する良好な耐食性、耐蒸気殺菌性を損ないやすくなる。

【0035】次に本発明に使用するカチオン光開始剤について述べる。本発明に使用するカチオン光開始剤は、① 200~500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350~450nmの範囲の吸光面積が10%以上であるカチオン光開始剤（C1）

② 200~500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350~450nmの範囲の吸光面積が10%未満のカチオン開始剤（C2）と水素引き抜き作用を有する光増感剤（C3）の混合物（D1）

③ 200~500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350~450nmの範囲の吸光面積が10%以上であるカチオン光開始剤（C1）と水素引き抜き作用を有する光増感剤（C3）の混合物のいずれであっても良い。また、③の場合、さらにカチオン開始剤（C2）を併用してもよい。

【0036】本発明においては、上記①②③の吸光域が重要である。すなわち本発明の目的である顔料を含む樹脂組成物において、顔料は入射する光の全波長に対して一定の波長域を吸収し、かつ、ある波長域を反射することにより特定の色相を発揮するものである。たとえば、酸化チタン等白色顔料においては通常350nm以下の波長域を吸収し、450nm以上の波長域を反射している。従ってこの様な顔料を含む組成物において塗布後の塗料・インキ塗膜を表面のみならず、内部まで十分且つ安定に硬化させるには、吸収域と反射域の間隙に位置する350~450nmの波長域が重要であり、この波長域に官能する光開始剤が有用な所以である。

【0037】ここでカチオン光開始剤（C1）（C2）は紫外線域の光により励起し、エポキシ基の開環触媒となるブレンステッド酸やルイス酸を発生するものである。例えば低求核性アニオンを持ったジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩やその関連化合物、もしくは同様に低求核性アニオンを持ったアリールジアゾニウム塩、また鉄アレーン錯体をあげることが出来る。

【0038】その中において本発明におけるカチオン開始剤（C1）は前述の条件を満たすものであればその化学構造を問わないが、具体例としてはジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモネイトであるCD-1012(商品名:SARTOMER社製)、PCI-019、PCI-021(商品名:日本化薬社製)などを挙げることが出来る。例えばCD-1012は、図1に例示するように200~500nmの吸光度曲線の全面積に対する350~450nmの範囲の吸光面積は23%であり本発明の条件を満たすものである。なお、吸光面積は下記の条件に従って求めた。

測定波長域：200～500 nm

吸光度範囲：0～2.0 Abs

測定温度：23°C

測定濃度：最大ピークにおいて1.5～2.0 Absになるよう試料濃度を調整した。

面積比率：200～500 nmの吸光度曲線全面積に対する350～450 nm域の比率を重量法により求めた。

【0039】次に200～500 nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350～450 nmの範囲の吸光面積が10%未満のカチオン開始剤(C2)と水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)の混合物(D1)について述べる。かかる混合物(D1)は、200～500 nmの吸光度曲線の全面積に対して350～450 nmの範囲の面積が10%以上と成るよう調整すればよい。

【0040】ここで使用するカチオン開始剤(C2)としては、前出のカチオン開始剤(C1)と同様のものが例示できるが、350～450 nmの範囲の吸光面積が10%未満である点のみが異なる。係るカチオン開始剤としては、200～500 nmの範囲に感応して硬化反応の開始能を有するものであれば使用が可能であり、例えばUVI-6990、UVI-6974(商品名：UCC社製)、SP-150、SP-170(商品名：旭電化社製)、さらにはCI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2734、CI-2855(商品名：日本曹達社製)が有用である。

【0041】混合使用する水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)は、紫外線の長波長域、例えば300 nm以上の長波長域に特性吸収を有するものが好ましい。

係る水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)として

表1

200～500 nmの吸光度曲線に対する350～450 nmの面積比率

	面積比率
1 CI-2855単独	1%
2 CI-2855:100重量部とDETX-S:1重量部	19%
3 CI-2855:100重量部とDETX-S:5重量部	45%
4 DETX-S単独	76%

【0046】本発明においては、表1における2および3の組成が混合物(D1)として用いられる。さらにDETX-Sを增量することも可能ではあるが、チオキサントン系の光増感剤は塗膜の黄変を引き起こしやすく使用量には注意することが重要であり、例えばCI-2855:100重量部に対してDETX-Sは100重量部以下が適当である。

【0047】本発明においては、(D1)の場合と同様に、単独で使用可能であるカチオン開始剤(C1)と

は、ベンゾフェノン系、チオキサントン系が好ましい。例えばチオキサントン系としては、KAYACUREシリーズよりITX、QTX、CPTX、DETX-S(商品名：日本化薬社製)等が挙げられる。

【0042】本発明における混合物(D1)は、前述の如くこれらのカチオン光開始剤(C2)と、水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)を適宜混合使用するわけであるが、この混合物(D2)がカチオン開始剤(C1)と同様に顔料含有の樹脂組成物において、塗料・インキ塗膜を表面のみならず、内部まで十分且つ安定に硬化し得る点について、必ずしも明確ではない。

【0043】「UV-E B硬化材料」93頁(シーエムシー社、1992年発行)にも記載されるように、カチオン硬化機構においても、ブレンステッド酸の発生段階においてはラジカルの関与が予想出来、水素引き抜き作用を有する光増感剤がブレンステッド酸の発生を促進し、ひいてはカチオン硬化機構を促進するのではないかと考えられてはいるが、水素引き抜き作用を有する光増感剤がブレンステッド酸の発生することはまだ確認されてはいない。

【0044】以上混合物(D1)について、カチオン光開始剤(C2)としてCI-2855、水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)としてKAYACURE DETX-Sを例に説明する。それぞれの吸光度曲線は図2、3に示すとおりであり、測定条件は前述と同様である。図4、5には混合物の吸光度曲線を示す。図2からCI-2855は特性吸収が331 nmであり、DETX-Sは385.5 nmであることが判る。これらを混合した場合の面積比率を下表に示す。

【0045】

【表1】

水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)とを併用したり、あるいはカチオン光開始剤(C1)とカチオン光開始剤(C2)と水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)とを併用したりすることも可能である。

【0048】以上のカチオン光開始剤(C1)、混合物(D1)やカチオン光開始剤(C1)と水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)の混合物等の使用量は、常温で液体のエポキシ化合物(A)100重量部に対して、0.1重量部以上、10重量部以下であることが好

ましく、より好ましくは1重量部以上、7重量部以下である。常温で液体のエポキシ化合物(A)に対して、カチオン開始剤(C1)や混合物(D1)等の量が少ない場合、紫外線照射時の硬化が不十分に成りやすい。一方、多すぎる場合は発生するブレンステッド酸等により硬化塗膜の耐水性の低下等の弊害が懸念される。

【0049】顔料(E)について、本発明に供する顔料としては、無機顔料、有機顔料等その種類を問うものではない。種々の顔料は、その顔料に応じた波長域に特性吸収を有するものであるが、上述した白色顔料の場合と同様に、白色以外の種々の顔料の場合も350～450nmの範囲の吸光面積が10%以上のカチオン開始剤(C1)や混合物(D1)を用いることによって、その理由は良くは分からぬが、密着性、加工性等に優れた硬化塗膜を得ることができる。無機顔料としては、クロム酸塩、フェロシアン化物、各種金属の酸化物、硫化物、セレン化物、硫酸塩、ケイ酸塩、炭酸塩、リン酸塩等を使用する事が出来、またアルミ粉末の如き金属粉末の使用も可能である。各種金属の酸化物としては、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられる。有機顔料としては、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、塩基性染め付けレーキ顔料、酸性染め付けレーキ顔料、キナクリドン系顔料、チオキササン系顔料等各種の顔料を使用する事が出来る。

【0050】顔料(E)を含有する本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を作成するに当たっては、高速攪拌装置により分散することも出来るが、より好ましくはサンドミル、ボールミル等の金属、ガラス、セラミックスなどビーズメディアの衝撃力による方法、3本ロール、2本ロール等の機械的な高剪断力による方法を擧げることが出来る。

【0051】さらには、それ自体はエポキシ基と反応しないものの紫外線に対してラジカル反応性を有するアクリレート化合物、メタクリレート化合物を含有することも可能である。この場合、カチオン性反応に対してラジカル反応性はその反応速度が早く、また短時間に反応が終了する点を利用し、紫外線照射後のタック感を速やかに消失する。さらには、紫外線照射量の削減(紫外線ランプ本数の削減)にも効果を有する。使用するアクリレート化合物としては、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ブトキシアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレンアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシブリエチレングリコールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールの多量化物のジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオージアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキサイドの多量化物で変性されたビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジグルシジルエーテルのアクリル酸付加物、これらビスフェノールA骨格をビスフェノールFに変更した化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、イソシアヌル酸トリアクリレート、ウレタン骨格を有するアクリレート、2価アルコールと2塩基酸の反応物を骨格とするアクリレート、多価アルコールと多塩基酸の反応物を骨格とするアクリレートなどであり、メタアクリレート化合物としては上記と同様の骨格を有する化合物のメタアクリレート化合物をあげることが出来る。この時、より好ましくは紫外線照射によりラジカル反応を開始するラジカル光開始剤、また使用するラジカル開始剤に対して適当な光増感剤を使用してもよい。ただし、アミン系の光増感剤はその塩基性からカチオン反応を阻害する場合があり、勘案を必要とする。

30

【0052】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物には、各種の添加剤を使用することが出来る。すなわち顔料分散剤、色分かれ防止剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、消泡剤、潤滑剤等の機能を有するシリコン系、アクリル系、天然油脂系等の各種添加剤である。また必要に応じて粘度調整のための溶剤類、例えばアルコール系、セロソルブ系、エステル系、ケトン系等を使用してもよい。

【0053】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、金属、木材、ガラス、プラスチック等の基材に使用できるが、金属、プラスチックフィルム被覆金属に適用(塗装・硬化)されることが好ましいものであり、冷蔵庫等家庭電気製品用のプレコート鋼板用、建装材用、缶等各種容器用、また永久レジストなど電気回路板用の塗料・インキとして使用が可能である。

【0054】金属、プラスチックフィルム被覆金属は、板状、缶状の金属、板状、缶状のプラスチックフィルム被覆金属であることが好ましい。特にプラスチックフィルム被覆絞り金属缶に適用(塗装・硬化)されることが好ましい。板状とは、比較的短いシート状のものであっても、比較的長尺のロール状のものであっても、平たい板状のものであれば良い。また、缶状とは、底、蓋の有無を問わず、また2ピース、3ピースを問わず、円筒状の曲面を有する形状を言う。

50

【0055】金属としては、錫メッキ鋼板、亜鉛メッキ鋼板、電界クロムメッキ鋼板等の表面処理鋼板、アルミニウム、ステンレススチールなどの金属が挙げられ、種々のスチール(鋼板)、アルミニウム等が好適に使用される。

【0056】プラスチックフィルム被覆金属としては、上記の各種金属にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリカーボネイト等のプラスティックフィルムを張り合わせたものが挙げられる。プラスチックフィルム被覆絞り金属缶とは、上記のようなプラスチックフィルム被覆金属を、200ml～500mlの容量の円筒型に絞り加工したものである。プラスチックフィルム被覆絞り金属缶の場合、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルムで被覆されてなる絞り金属缶であることが好ましい。

【0057】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、上記のように金属缶やプラスチックフィルム被覆絞り金属缶に好適に用いられるものではあるが、金属缶やプラスチックフィルム被覆絞り金属缶以外にも、ポリエチレンテレフタレートや、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリカーボネイト等のプラスティックフィルム及びプラスティック成型物等の表面にも使用できる。

【0058】これらの基材に塗布する方法としては、ロールコーティング、スプレー塗装機、ディップ塗装機、グラビ

①UVR-6110

(常温液状脂環式エポキシ化合物(a)成分:2官能、UCC社製)

②エピコート#1004

(グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、シェル化学社製)

50部

35部

③RAPI-CURE HBVE(ヒドロキシブチルビニルエーテル)

10部

(ビニルエーテル化合物(B)成分、25℃で5.4cps、ISP社製)

④CD-1012

5部

(カチオン光開始剤:(C1)成分、SARTOMER社製)

⑤R-580(酸化チタン)

100部

(顔料(E)成分、石原産業社製)

この組成物をアルミ板上にロールコーティングにて、5μmと成るよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。

【0062】[実施例2]実施例1と同様の紫外線硬化型組成物をポリエステル被覆鋼板上に同様に塗布し試験

①UVR-6110

50部

(常温液状脂環式エポキシ化合物(a)成分:2官能、UCC社製)

②エピコート#1004

35部

(グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、シェル化学社製)

③RAPI-CURE HBVE(ヒドロキシブチルビニルエーテル)

10部

(ビニルエーテル化合物(B)成分、25℃で5.4cps、ISP社製)

④CI-2855

4.5部

(カチオン光開始剤:(C2)成分、日本曹達社製)

アコーテー等を使用出来、また印刷方式としてオフセット、グラビア、ゴム凸版、シルクスクリーン等任意に選択が可能である。

【0059】次に紫外線照射の為のランプはこれも、高圧水銀ランプ、オゾンレス水銀ランプ、メタルハライドランプ等任意に選択できるが、本発明の効果をさらに発揮するためには300nm以上に出力波長を有するランプの使用が望ましい。具体的に述べれば Fusion社より供給されている商品名Vバルブ、Dバルブ等の無電極ランプの使用が良好な結果をもたらすものである。さらには必要に応じて紫外線照射後に加熱し硬化反応を進めることを施してもよい。特にこのことにより表面硬度、耐水性等の塗膜物性を向上することが可能である。

【0060】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明の技術思想を逸脱しない限り、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、例中「部」とは「重量部」を、「%」とは「重量%」を示す。

【0061】[実施例1]以下の①～③を混合し②を溶解した後、⑥を追加、ペイントコンディショナー(ガラスピース使用)により酸化チタンを分散する。さらに攪拌しながら④を加え本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を作成した。

用試料板を作成した。

【0063】[実施例3]以下の①～③を混合し②を溶解した後、⑥を追加、ペイントコンディショナー(ガラスピース使用)により酸化チタンを分散する。さらに攪拌しながら④、⑤を加え本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を作成した。

50部

(常温液状脂環式エポキシ化合物(a)成分:2官能、UCC社製)

(グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、シェル化学社製)

(ビニルエーテル化合物(B)成分、25℃で5.4cps、ISP社製)

(カチオン光開始剤:(C2)成分、日本曹達社製)

21

22

⑤KAYACURE DETX-S

0.5部

(光増感剤：(C3)成分、日本化薬社製)

⑥R-580(酸化チタン)

100部

(顔料(E)成分、石原産業社製)

この組成物をアルミ板上にロールコーテーにて、 $5\text{ }\mu\text{m}$ と成るよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240 w/cm)の下を $30\text{ m}/\text{分}$ の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。なお、上記④と⑤の混合物の $350\sim450\text{ nm}$ の吸光面積は 57% であった。

【0064】[実施例4]実施例2と同様の紫外線硬化

①UVR-6110

50部

(常温液状脂環式エポキシ化合物(a)成分:2官能、UCC社製)

②エピコート154

35部

(ノボラック型エポキシ樹脂、シェル化学社製)

③RAPI-CURE HBVE(ヒドロキシブチルビニルエーテル)

10部

(ビニルエーテル化合物(B)成分、 25°C で 5.4 cps 、ISP社製)

④CI-2855

4.5部

(カチオン光開始剤:(C2)成分、日本曹達社製)

⑤KAYACURE DETX-S

0.5部

(光増感剤:(C3)成分、日本化薬社製)

⑥R-580(酸化チタン)

100部

(顔料(E)成分、石原産業社製)

この組成物をアルミ板上にロールコーテーにて、 $5\text{ }\mu\text{m}$ と成るよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240 w/cm)の下を $30\text{ m}/\text{分}$ の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。なお、上記④と⑤の混合物の $350\sim450\text{ nm}$ の吸光面積は 57% であった。

①UVR-6110

50部

(常温液状脂環式エポキシ化合物(a)成分:2官能、UCC社製)

②エピコート154

35部

(ノボラック型エポキシ樹脂、シェル化学社製)

③RAPI-CURE DVE-3(トリエチレングリコールジビニルエーテル)

10部

(ビニルエーテル化合物(B)成分、 25°C で 2.7 cps 、ISP社製)

④CI-2855

4.5部

(カチオン光開始剤:(C2)成分、日本曹達社製)

⑤KAYACURE DETX-S

0.5部

(光増感剤:(C3)成分、日本化薬社製)

⑥R-580(酸化チタン)

100部

(顔料(E)成分、石原産業社製)

この組成物をアルミ板上にロールコーテーにて、 $5\text{ }\mu\text{m}$ と成るよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240 w/cm)の下を $30\text{ m}/\text{分}$ の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。なお、上記④と⑤の混合物の $350\sim450\text{ nm}$ の吸光面積は 57% であった。

①UVR-6110

50部

(常温液状脂環式エポキシ化合物(a)成分:2官能、UCC社製)

②エボリード GT-303

35部

型組成物をポリエスチル被覆鋼板上に同様に塗布し試験用試料板を作成した。

【0065】[実施例5]以下の①～③を混合し②を溶解した後、⑥を追加、ペイントコンディショナー(ガラスピース使用)により酸化チタンを分散する。さらに攪拌しながら④、⑤を加え本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を作成した。

10

①UVR-6110

50部

(常温液状脂環式エポキシ化合物(a)成分:2官能、UCC社製)

②エピコート154

35部

(ノボラック型エポキシ樹脂、シェル化学社製)

③RAPI-CURE HBVE(ヒドロキシブチルビニルエーテル)

10部

(ビニルエーテル化合物(B)成分、 25°C で 5.4 cps 、ISP社製)

④CI-2855

4.5部

(カチオン光開始剤:(C2)成分、日本曹達社製)

⑤KAYACURE DETX-S

0.5部

(光増感剤:(C3)成分、日本化薬社製)

⑥R-580(酸化チタン)

100部

(顔料(E)成分、石原産業社製)

【0066】[実施例6]以下の①～③を混合し②を溶解した後、⑥を追加、ペイントコンディショナー(ガラスピース使用)により酸化チタンを分散する。さらに攪拌しながら④、⑤を加え本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を作成した。

①UVR-6110

50部

(常温液状脂環式エポキシ化合物(a)成分:2官能、UCC社製)

②エピコート154

35部

(ノボラック型エポキシ樹脂、シェル化学社製)

③RAPI-CURE DVE-3(トリエチレングリコールジビニルエーテル)

10部

(ビニルエーテル化合物(B)成分、 25°C で 2.7 cps 、ISP社製)

④CI-2855

4.5部

(カチオン光開始剤:(C2)成分、日本曹達社製)

⑤KAYACURE DETX-S

0.5部

(光増感剤:(C3)成分、日本化薬社製)

⑥R-580(酸化チタン)

100部

(顔料(E)成分、石原産業社製)

【0067】[実施例7]①～③は常温で液状でありこれらを混合した後、⑥を追加、ペイントコンディショナー(ガラスピース使用)により酸化チタンを分散する。さらに攪拌しながら④、⑤を加え、本発明の紫外線硬化型組成物を得た。

①UVR-6110

50部

(常温液状脂環式エポキシ化合物(a)成分:2官能、UCC社製)

②エボリード GT-303

35部

(常温液状脂環式エポキシ化合物 (a) 成分: 3官能、ダイセル化学社製)	
③RAPI-CURE DVE-3 (トリエチレングリコールジビニルエーテル) 10部 (ビニルエーテル化合物 (B) 成分、25℃で2.7cps、ISP社製)	
④C I - 2855 (カチオン光開始剤: (C2) 成分、日本曹達社製)	4.5部
⑤KAYACURE DETX-S (光増感剤: (C3) 成分、日本化薬社製)	0.5部
⑥R-580 (酸化チタン) (顔料 (E) 成分、石原産業社製)	100部

この組成物をアルミ板上にロールコーテーにて、5μm 10た。

と成るよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ (240w/cm) の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。なお、上記④と⑥の混合物の350~450nmの吸光面積は57%であつ

【0068】 [実施例8] 以下の①~③を混合し②を溶解した後、⑤を追加、高速攪拌機により十分に攪拌する。さらに攪拌しながら④を加え本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を作成した。

①UVR-6110 (常温液状脂環式エポキシ化合物 (a) 成分: 2官能、UCC社製)	50部
②エピコート#1004 (グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、シェル化学社製)	35部
③RAPI-CURE HBVE (ヒドロキシブチルビニルエーテル) (ビニルエーテル化合物 (B) 成分、25℃で5.4cps、ISP社製)	10部
④CD-1012 (カチオン光開始剤: (C1) 成分、SARTOMER社製)	5部
⑤CR-50FM (アルミペースト) (顔料 (E) 成分、旭化成社製)	20部

この組成物をアルミ板上にロールコーテーにて、5μm と成るよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ (240w/cm) の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。

【0069】 [実施例9] 実施例1と同様の紫外線硬化型組成物をポリエステル被覆鋼板上に同様に塗布し試験 30

用試料板を作成した。

【0070】 [比較例1] 以下の①~③を混合し②を溶解した後、⑤を追加、ペイントコンディショナー (ガラスピーズ使用) により酸化チタンを分散する。さらに攪拌しながら④を加えた。

①UVR-6110 (常温液状脂環式エポキシ化合物 (a) 成分: 2官能、UCC社製)	50部
②エピコート#1004 (グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、シェル化学社製)	35部
③RAPI-CURE HBVE (ヒドロキシブチルビニルエーテル) (ビニルエーテル化合物 (B) 成分、25℃で5.4cps、ISP社製)	10部
④UVI-6990 (カチオン光開始剤: (C2) 成分、UCC社製)	5部
⑤R-580 (酸化チタン) (顔料 (E) 成分、石原産業社製)	100部

ここでUVI-6990は200~500nmの吸収曲線の全面積に対する350~450nmの範囲の面積が3%であった。この組成物をアルミ板上にロールコーテーにて、5μmと成るよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ (240w/cm) の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。

【0071】 [比較例2] 比較例1と同様の紫外線硬化

型組成物をポリエステル被覆鋼板上に同様に塗布し試験用試料板を作成した。

【0072】 [比較例3] 以下の①~③を混合し②を溶解した後、⑤を追加、ペイントコンディショナー (ガラスピーズ使用) により酸化チタンを分散する。さらに攪拌しながら④を加えた。

①UVR-6110 (常温液状脂環式エポキシ化合物 (a) 成分: 2官能、UCC社製)	50部
②エピコート#1004	35部

(グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、シェル化学社製)	
③RAPI-CURE HBVE (ヒドロキシブチルビニルエーテル)	10部
(ビニルエーテル化合物(B)成分、25℃で5.4cps、ISP社製)	
④CI-2855	5部
(カチオン光開始剤：(C2)成分、日本曹達社製)	
⑤R-580	100部
(酸化チタン、石原産業社製)	

この組成物をアルミ板上にロールコーテーにて、5 μmと成るよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。

【0073】[比較例4] 比較例3と同様の紫外線硬化型組成物をポリエステル被覆鋼板上に同様に塗布し試験用試料板を作成した。

【0074】以上に実施例、比較例に対して以下の試験を行い評価した。

1. 表面性

ロールコーテーにより塗布、硬化した後の塗膜表面のレ

表2

	主な内容	表面性	密着性	鉛筆硬度
実施例1	カチオン開始剤(C1)使用	良好	100	2H
実施例2	実施例1の基材を変更	良好	100	2H
実施例3	開始剤混合物(D1)使用	良好	100	2H
実施例4	実施例3の基材を変更	良好	100	2H
実施例5	ノボラック型エポキシ使用	良好	100	2H
実施例6	2官能ビニルエーテル使用	良好	90	4H
実施例7	3官能脂環式エポキシ使用	良好	90	3H
実施例8	アルミペースト使用	良好	100	2H
実施例9	実施例8の基材を変更	良好	100	2H
比較例1	カチオン開始剤が該当せず	△肌状	20	4B
比較例2	比較例1の基材を変更	△肌状	0	4B
比較例3	カチオン開始剤が該当せず	良好	10	6B以下
比較例4	比較例3の基材を変更	良好	0	6B以下

【0076】以上の結果の説明を加えると実施例1～9においては良好な硬化性を発揮し、密着性、鉛筆硬度に於いて良い結果を示している。これに対して、比較例1～4は硬化に問題があり、物性は劣るものとなっている。比較例1、2の表面性におけるユズ肌状は表面硬化に遅れて内部硬化が進行したため硬化のアンバランスが生起し発生したものと推察できる。

【0077】

【発明の効果】本発明により、顔料を含みかつ良好な硬化性を有するカチオン系の紫外線硬化型樹脂組成物を得ることが出来る。この組成物は、金属、プラスチックへ

ベーリング性を目視観察した。

2. 密着性

JIS K5400に準拠し、ゴバン目カット後セロテープ剥離試験により、塗膜が残存した面積で表示。

3. 鉛筆硬度

JIS K5400に準拠し、常温で三菱鉛筆「ユニ」により塗膜が剥離し基材まで達しない最高硬度を表示。評価結果を次の表に示す。

【0075】

【表2】

良好な密着性を示し、これら基材の被覆剤として塗料、インキに有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 CD-1012単独の吸光曲線

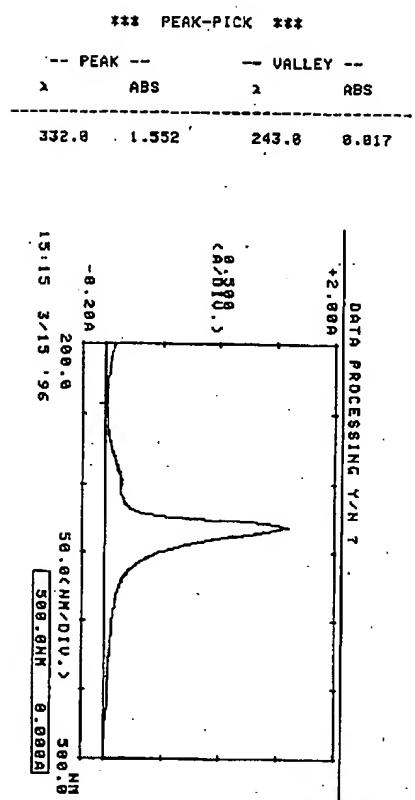
【図2】 CI-2855単独の吸光曲線

【図3】 DETX-S単独の吸光曲線

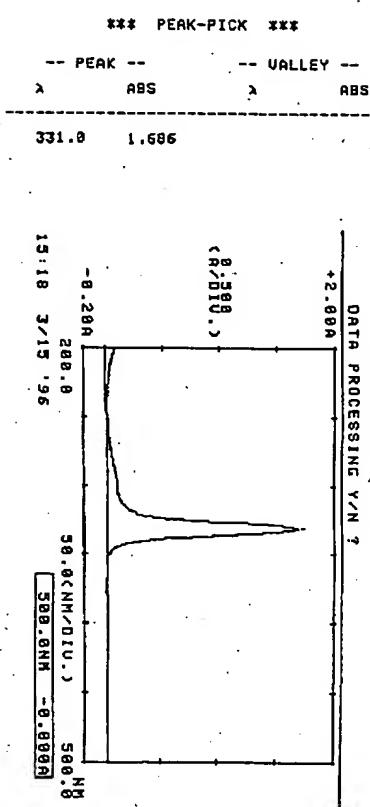
【図4】 CI-2855/DETX-S=100/1の混合物の吸光曲線

【図5】 CI-2855/DETX-S=100/5の混合物の吸光曲線

[図 1]

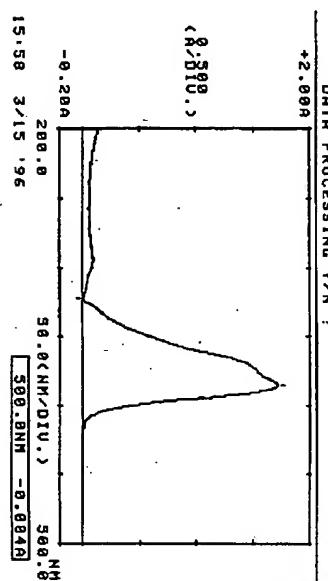


[図 2]



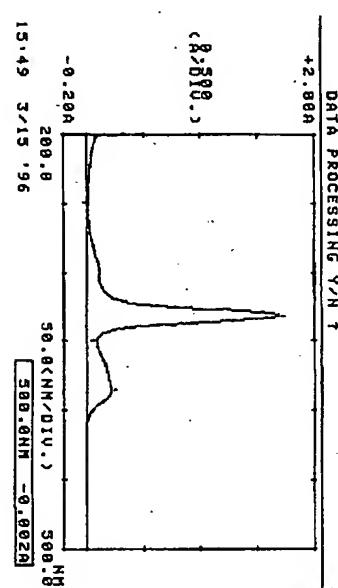
【図 3】

-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
385.5	1.720	322.6	0.006



【図 4】

-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
385.0	0.213	349.0	0.086



【図5】

*** PEAK-PICK ***

— PEAK — -- VALLEY --

λ	ABS	λ	ABS
441.8	0.003	424.0	0.000
383.5	0.948	346.5	0.312
331.5	1.789	243.0	0.053

